

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-205182

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)9月11日

B 41 M 5/18

D-7447-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑥ 発明の名称 多色記録体

⑪ 特 願 昭60-44637

⑫ 出 願 昭60(1985)3月8日

⑬ 発 明 者 清 原 紀 静岡市用宗巴町3番1号 株式会社巴川製紙所技術研究所内

⑭ 出 願 人 株式会社 巴川製紙所 東京都中央区京橋1丁目5番15号

BEST AVAILABLE COPY

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

多色記録体

## 2. 特許請求の範囲

支持体上に、常温で無色ないし淡色の発色性物質と赤外線領域に最大吸収波長を有する赤外線吸収剤を含有する層と、該発色性物質と反応して発色させる呈色剤を含有する層を交互に複数積層させ、各層中の発色性物質が夫々異なる色に発色する物質であり、かつ各層中の赤外線吸収剤が夫々異なる最大吸収波長を有する物質であることを特徴とする多色記録体。

## 3. 発明の詳細な説明

## &lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は赤外線エネルギーをヒートモードに変換して発色画像を形成する記録体に関し、更に詳しくは赤外光の波長が異なる複数の光源を利用して多色発色画像を形成させる多色記録体に関する。

<従来の技術>

従来、発色剤と該発色剤と反応して該発色剤を発色させる呈色剤を加熱により接触反応を起こさせて発色画像を得る感熱記録体が広く利用されている。この感熱記録体は発熱エレメントを有するサーマルヘッドを該記録体の記録層に密着させて加熱し記録画像を得るのが一般である。しかしながら、この方式における問題点はサーマルヘッドの摩耗、該ヘッド面のカス付着、該ヘッドと記録層との粘着、更には記録速度が該ヘッドの放熱時間に依存するために高速記録の限界、熱拡散による画像の解像度が悪い等が挙げられる。これらの諸問題を改善する一つ的手段として、エネルギー密度の高いレーザー光線を利用して非接触で高速記録を行うことが提案されている。

一方では、多色記録への要請が高まり、多数の多色感熱記録方式が提案されている。その内代表的な例として、発色温度の異なる発色剤と呈色剤を含む層を複数積層した多色感熱記録体があるが、高温発色層を発色させる際に低温発色層も発色させなければならない、又熱拡散により加熱部の回り

も発色させてしまうので、両者の混色、色にじみが起こり鮮明な発色画像が得られない問題がある。

＜発明が解決しようとする問題点＞

本発明は上記の諸問題に鑑みてなされたもので、その目的は赤外線を利用して色調が互いに混り合うこともなく、高速で多色記録画像が得られる多色記録体を提供することにある。

＜問題点を解決するための手段＞

上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、本発明は支持体上に常温で無色又は淡色の発色性物質と赤外線領域に最大吸収波長を有する赤外線吸収剤を含有する層と該発色性物質と反応して発色させる呈色剤を含有する層を交互に複数積層させ、各層中の発色性物質が夫々異なる色に発色する物質であり、かつ各層中の赤外線吸収剤が夫々に異なる最大吸収波長を有する物質であることを特徴とする多色記録体を完成するにいたったものである。

本発明は各層に異なる色に発色する発色性物質と異なる最大吸収波長を有する赤外線吸収剤を同

7b、7cを形成する。第1図では発色性物質2a、2bに対して共通の呈色剤5aを、発色性物質2cに対して異なる呈色剤5bの場合を例示したが、本発明では夫々の発色性物質と呈色剤との組合せが同じものでも、また異なったものでも良い。更に本発明においては第2図に示す構成で二色記録体であっても良く、更にこれらの層を増した多層構成であっても良い。

本発明における常温で無色又は淡色の発色性物質と呈色剤の組合せは特に限定されるものではなく、両者が熱時接触して発色反応を起こすような組合せでなければいずれも使用可能であり、例えば通常の感熱記録紙に使用される通称3Mタイプと呼ばれる有機酸金属塩と還元剤との組合せ、NCRと呼ばれるロイコ染料と酸性物質との組合せ、更にはジアソニウム塩とカップラーとの組合せ等が使用出来る。これらのなかで、NCRタイプのものが記録品質の面で優れている。このNCRタイプの材料成分として、ロイコ染料として具体的には、3,6-ジエトキシフルオラン、3-ジメチ

ルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-クロロフルオラン、3',6'-ビス(ジエチルアミノ)スピロ(フタラン-1,9'-キサンチン、1,1'-ビス(p-アミノフェニル)-フタラン、N-フェニルロイコオラミン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、クリスタルバイオレットラクトン、3-インドリノ-3-p-ジメチルアミノフェニル-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-p-ブチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-p-ブチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-7-シクロヘキシルアミノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-

本発明を図により更に詳しく説明する。第1図は支持体1に夫々異なる色に発色する発色性物質2a、2b、2cと夫々異なる最大吸収波長を有する赤外線吸収剤3a、3b、3cを含有する層4a、4b、4cと、これら発色性物質と熱時反応して発色させる呈色剤5a、5bを含有する層6a、6bを交互に積層させた本発明の多色記録体の構成を示す。層4a、4b、4cに夫々赤外線吸収剤3a、3b、3cに対応する赤外線λa、λb、λcを露光して3a、3b、3cを加熱し、その熱で発色性物質2a、2b、2cを融解して夫々の層と接する層6a、6b中の呈色剤5a、5bと反応、発色させて発色部7a、

ルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-クロロフルオラン、3',6'-ビス(ジエチルアミノ)スピロ(フタラン-1,9'-キサンチン、1,1'-ビス(p-アミノフェニル)-フタラン、N-フェニルロイコオラミン、ベンゾイルロイコメチレンブルー、クリスタルバイオレットラクトン、3-インドリノ-3-p-ジメチルアミノフェニル-6-ジメチルアミノフタリド、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-p-ブチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-p-ブチルアニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-キシリジノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-7-シクロヘキシルアミノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-

7-トリイジノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-( $\alpha$ -トリイジノ)フルオラン、3-ピベリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-メチルシクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-( $\alpha$ -トリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、1,3-(N-エチル-N-イソアミルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオランなどがあるが、これ等に限定されるものではない。

又、上記ロイコ染料と反応して発色させる酸性物質として、例えば、

4-フェニルフェノール、4- $\alpha$ -ブチルフェノール、4-ヒドロキシアセトフェノン、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、2,2'-ジヒドロキシジフェニル、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6- $\alpha$ -ブチルフェノール)、メチル-4-ヒドロキシベンゾエート、ベンジル-4-ヒドロキシベンゾエート、4,4'-イソプロピリデンビス(2-

酸塩、リン酸塩、珪酸塩等、更に窒化ホウ素などの窒化合物、シリカ鉱物族、輝石族、曇母族、水酸化マグネシウムなどの金属水酸化物、酸化アルミニウムなどの金属酸化物などの無機化合物が挙げられるが、これらに限られるものではない。

本発明において上記した基本成分の他に、必要に応じて無機及び有機顔料、例えば水酸化アルミニウム、重質及び軽質炭酸カルシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、シリカゲル、活性白土、タルク、クレー、サチンホワイト、カオリナイト、ポリオレフィン粒子、ポリスチレン粒子、尿素-ホルマリン樹脂粒子等を、

又増感剤として、例えば、ステアリン酸アמיד、パルミチン酸アמיד、オレイン酸アמיד、ラウリン酸アמיד、エチレンビスステアロアמיד、パラフィンワックス、更には高級アルコール、高級脂肪酸を添加しても良い。

更に、本発明においてはベンソフェノン系、ベンソトリアゾール系の紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール、ヒンダードアミン化合物等の酸化防

メチルフェノール)、4,4'-エチレンビス(2-メチルフェノール)、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキササン、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-イソプロピルフェノール)、ノボラック型フェノール樹脂、3,5-ジ- $\alpha$ -メチルベンジルサルチル酸、4-ヒドロキシ安息香酸エステル類などがあるが、これ等に限定されるものではない。

更に本発明に適した赤外線吸収剤の具体例として、1,1'-ジエチル-6,6'-ジクロロ-4,4'-キノトリカーボシアニンアイオグライド、1,1'-ジエチル-4,4'-キノカーボシアニンアイオグライド、ビス(1-チオ-2-ナフトレート)ニッケル-テトラブチルアンモニウム、フルフリルアセテート、2-エチルヘキシルジフェニルフォスフェイド、トリフェニルフォスフェイト等の有機化合物、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸亜鉛、硝酸カルシウム、リン酸亜鉛、珪酸マグネシウム、珪酸亜鉛などの硫酸塩、炭酸塩、硝

止剤、遷移金属キレート化合物のエネルギークエンチャー等を添加して画像安定性を向上させることも可能である。

本発明の前記諸成分を用いて支持体、例えば紙、合成紙、樹脂フィルム、又はこれらの複合体等の上に発明の多色記録層を形成するための結着剤、又該多色記録体上に被膜層形成成膜剤として、水溶性又は非水溶性樹脂結着剤類が使えるか、水溶性樹脂類の方が好ましく使え、例えば、カゼイン、ゼラチン、スチレン-無水マレイン酸樹脂、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、でん粉、イソブチレン-無水マレイン酸樹脂、ジイソブチレン-無水マレイン酸樹脂、ポリアクリルアמיד、変性ポリアクリルアמיד、メチルビニルエーテル、マレイン酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、さらに水溶性エマルジョンとして酢酸ビニル、ポリスチレン、アクリル酸エステル、塩化ビニル-酢酸

ビニル共重合体、スチレン-ブタジエン-アクリル酸エステル共重合体等が単独又は混合して使用される。更に必要に応じて硬化剤を添加して、これらの結着剤を硬化させ耐水性、耐薬品性を向上させても良い。

本発明の多色記録体において、発色性物質含有層、呈色剤含有層の形成方法については特に限定されるものではなく、従来からの技術、例えばエア-ナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、ロールコーター、印刷等で支持体に塗布、乾燥して行うことが出来る。又、これらの層の塗布量又は厚みについて特に限定されるものではない。

本発明の記録用赤外線としては、波長可変型炭酸ガスレーザー、一酸化炭素ガスレーザー、YAGレーザー、半導体レーザー等の赤外レーザーから適宜にレーザー光を選択して使用することが出来る。

#### <実施例>

以下、本発明を実施例により更に詳細に説明す

PVA液	40部
水	20部

#### D液

p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル	40部
PVA液	40部
水	20部

上記の処方からなる混合物を各々ボールミルで1日粉碎・分散して各液を調製した。

#### 実施例1

分散液A、D、B液それぞれ100gに50gのPVA液を加えた液を乾燥後の塗布量がそれぞれ2、5、2g/㎡となるように上質紙に順次塗布、乾燥して黒発色性物質含有層、呈色剤含有層、赤発色性物質含有層とから成る二色記録体を得た。

この二色記録体を用いて、10.6μm波長設定の炭酸ガスレーザーを使用して出力0.8W、1.0m/sの条件で照射記録したところ、黒発色像を得た。更に、出力0.8WのYAGレーザーで1.06μmの赤外線と同じ走査速度で照射記録したところ、

るが、本発明の要旨をこえない限り、以下の実施例に制限されるものではない。以下、部は重量部を表わし、PVA液は10%ポリビニルアルコール水溶液を表わす。

#### A液

3-(N-エチル-N-イソamilアミノ)-6-メチル-7-アミノフルオラン	20部
珪酸亜鉛	20部
PVA液	40部
水	20部

#### B液

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン	20部
ビス(1-チオ-2-フェノレート)ニッケル-テトラブチルアンモニウム	20部
PVA液	40部
水	20部

#### C液

クリスタルバイオレットラクトン	20部
硫酸バリウム	20部

赤発色像が得られた。この黒、赤の発色部には全く混色が認められなかった。

#### 実施例2

実施例1におけるB液をC液に代えた以外は全く実施例1と同じ方法で二色記録体を得た。同様にして同じ条件でこの炭酸ガスレーザーの波長を10.6μmに設定記録後、波長を9.2μmに変えて記録したところ、全く混色のない黒と青色の発色像を得た。

#### 実施例3

実施例1で得た二色記録体上にD液100gとPVA液50gを混合した塗料を乾燥塗布量5g/㎡になるように塗布、乾燥後、更にC液100gとPVA液50gの混合塗料を同じく2g/㎡になるように塗布乾燥して二色記録体を得た。

実施例1と同じ条件で10.6μmと9.2μmの炭酸ガスレーザー光、更に10.6μmのYAGレーザー光を照射、記録したところ、全く混色のない黒、赤、青色の発色像が得られた。

#### <発明の効果>

本発明の多色記録体は、発色性物質と赤外線吸収剤を含有する層と該発色性物質に対する呈色剤を含有する層を隣接させて複数積層した構成にすることにより、複数の異なる赤外線を利用して混色のない多色記録を得ることができる。

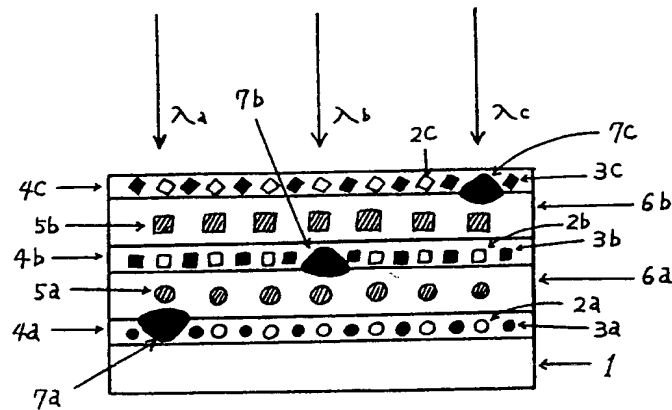
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の多色記録体の一実施形態例を示す三色記録体の模式的断面図、第2図は本発明に係る二色記録体の構成例を示す概略断面図である。

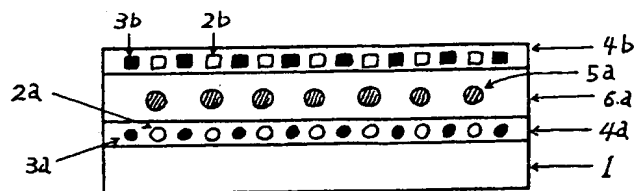
特許出願人

株式会社 巴川製紙所

- 1 .....支持体
- 2a, 2b, 3c ...各々異なる色に発色する発色性物質
- 3a, 3b, 3c ...各々異なる最大吸収波長を有する赤外線吸収剤
- 4a, 4b, 4c ...発色性物質と赤外線吸収剤含有層
- 5a, 5b.....各々異なる発色性物質と反応して色させる呈色剤
- 6a, 6b.....呈色剤含有層



第1図



第2図

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**